

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 094 457

F 28797 IVb/39c

ANMELDETAG: 27. JUNI 1959

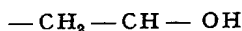
BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

8. DEZEMBER 1960

1

Das Patent 1 081 229 betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher modifizierter Polyvinylalkohole, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Pffropfpolymerisat von einem oder mehreren Vinylestern und gegebenenfalls anderen mit Vinylestern mischpolymerisationsfähigen Verbindungen auf Polyalkylenglykolen einer sauren oder alkalischen, vollständigen oder teilweisen Verseifung bzw. Umesterung unterwirft.

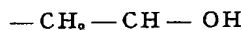
Unter modifizierten Polyvinylalkoholen im Sinne des Hauptpatentes werden wasserlösliche polymere Verbindungen verstanden, die mindestens zu 50 Gewichtsprozent aus den Einheiten



bestehen.

Die auf diese Weise erhaltenen Produkte, in denen die Pffropfstruktur des als Ausgangsmaterial verwendeten Pffropfpolymerisates völlig erhalten bleibt, besitzen eine ganze Reihe neuer, technisch sehr wertvoller Eigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß man hochwertige, wasserlösliche Verseifungs- bzw. Umesterungsprodukte erhält, wenn weniger als 50 Gewichtsprozent des modifizierten Polyvinylalkohols aus den Einheiten



bestehen.

Vorzugsweise werden diese Produkte bei der partiellen Verseifung bzw. Umesterung von solchen Pffropfpolymerisaten erhalten, die durch Polymerisation von Vinylestern in Gegenwart von Polyäthylenglykolen dargestellt wurden, aber auch von solchen, die in Gegenwart oxäthylierter Polypropylenglykole und höherer Homologer des Polypropylenglykols hergestellt wurden.

Die Verseifung bzw. Umesterung wird dabei nach den bekannten Verfahren in Gegenwart von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, z. B. Methanol oder Methanol-Wasser, chargenweise oder auch kontinuierlich, gegebenenfalls in inerte Atmosphäre, z. B. in Gegenwart von Stickstoff, durchgeführt.

Bei der alkalisch geführten Verseifung bzw. Umesterung dient z. B. in Methanol gelöstes Natrium- oder Kaliumhydroxyd als Katalysator. Es genügt im allgemeinen ein Alkalizusatz in katalytischen Mengen. Man kann die Verseifung bei Zimmertemperatur oder auch bei höheren Temperaturen vornehmen.

Die Festlegung eines gewünschten Verseifungsgrades kann üblicherweise einmal durch Variierung der katalytischen Alkalimengen erfolgen, zum anderen durch Unterbrechung der Verseifungsreaktion im gewünschten Stadium mittels Zusatz geringer Mengen Säuren zwecks Neutralisation des Alkalikatalysators.

Es ist aber auch möglich, entsprechend teilverseifte Produkte dadurch zu erhalten, daß man die unterschied-

Verfahren zur Herstellung
modifizierter Polyvinylalkohole

Zusatz zum Patent 1 081 229

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Karl-Heinz Kahrs, Frankfurt/M.,
und Dr. J. Wolfgang Zimmermann,
Frankfurt/M.-Unterliederbach,
sind als Erfinder genannt worden

2

liche Verseifungsgeschwindigkeit von verschiedenen mischpolymerisierten Vinylestern ausnützt. Man geht dazu z. B. von einem Pffropfmischpolymerisat Vinylformiat-Vinylstearat aus, das in Gegenwart von Polyalkylenglykol hergestellt wurde.

Weiterhin lassen sich auch die bekannten Verfahren der Verseifung bzw. Umesterung im sauren Medium, z. B. in Gegenwart von Schwefelsäure, auf die hier beanspruchte Herstellung modifizierter Polyvinylalkohole anwenden, gegebenenfalls in Kombination mit einer gleichzeitigen oder nachträglichen teilweisen Acetalisierung des Verseifungsproduktes.

Die vorliegende Erfindung behandelt die Herstellung solcher modifizierter Polyvinylalkohole, die auf Grund ihrer Pffropfstruktur Einheiten von Polyalkylenglykol und die außerdem hydrophobe organische Reste, z. B. Polyvinylacetatreste, eingebaut enthalten, und zwar beide Komponenten in solchen Gewichtsverhältnissen, daß der Anteil der durch Verseifung entstandenen Polyvinylalkoholeinheiten im Makromolekül weniger als 50 Gewichtsprozent beträgt.

Die untere Grenze dieses Gehaltes an Polyvinylalkoholeinheiten ist dadurch charakterisiert, daß die erhaltenen modifizierten Polyvinylalkohole zumindest in kaltem Wasser, z. B. Wasser von 10°C, löslich sein sollen.

Diese Bedingung ist weitgehend abhängig von der Art und der Menge des im Ausgangspffropfpolymerisat enthaltenen Polyalkylenglykols sowie vom Gehalt an hydrophoben Resten im Verseifungsprodukt.

Das Vorhandensein von chemisch gebundenem Polyalkylenglykol im Ausgangspffropfpolymerisat gestattet im daraus durch Verseifung bzw. Umesterung hergestellten

009 677/467

modifizierten Polyvinylalkohol die Belassung bzw. den Einbau von ungewöhnlich großen Mengen an hydrophoben organischen Resten, ohne daß die Wasserlöslichkeit verlorengeht.

Überraschenderweise wird die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Produkte durch die hydrophoben Reste nicht beeinträchtigt, sondern sogar erheblich gefördert; wenn allerdings der Gewichtsanteil der hydrophoben organischen Reste im Makromolekül bestimmte Werte überschreitet, kommt es zur Ausbildung von Trübungserscheinungen beim Erwärmen der wäßrigen Lösungen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterial eingesetzten Pfpfropfpolymersate werden gemäß Verfahren der deutschen Patentanmeldung F 25494 IVb/39c (jetzt deutsche Auslegeschrift 1 077 430) hergestellt durch Polymerisation in homogener Phase von Vinyl-estern, wie Vinyl-acetat, -propionat, -butyrat, -stearat, allein oder in Gemischen miteinander mit oder ohne weitere mischpolymerisationsfähige Verbindungen, vorzugsweise von Vinylacetat, in Gegenwart von Polyäthylenglykolen und seinen Derivaten, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln. Als Polyäthylenglykole können verwendet werden vorzugsweise wasserlösliche Typen vom Molekulargewicht 10 000 bis zu mehreren Millionen, weiterhin wasserlösliche Derivate dieser Polyäthylenglykole, z. B. beiderseits oder einfach an den Endhydroxylgruppen verätherte oder veresterte Polyäthylenglykole, darunter besonders oxäthylierte Polypropylenglykole und entsprechende Homologe. Auch Derivate, bei denen eine oder beide Hydroxylgruppen substituiert sind durch mono- oder polyfunktionelle Amine oder Amide, ferner wasserlösliche Umsetzungsprodukte mit Mono- oder Polyisocyanaten kommen in Frage.

Die im Ausgangspfpfropfpolymersat gebunden gewesenen Mengen an Polyäthylenglykol oder Polyäthylenglykolderivat bleiben im Verseifungsprodukt vollständig erhalten.

Die neuen modifizierten Polyvinylalkohole haben technisch sehr wertvolle Eigenschaften:

Sie eignen sich vorzüglich als oberflächen- und grenzflächenaktive Stoffe, z. B. als Schutzkolloid für die Dispersionspolymerisation und als Ausgangsstoff für die Herstellung von Schaumstoffen, wie Schwämmen.

Mit großem Vorteil kann man die neuen modifizierten Polyvinylalkohole als Material für die Herstellung weicher, leicht wasserlöslicher, klar durchsichtiger Folien verwenden, die sich sowohl aus Lösung als auch thermoplastisch verarbeiten lassen.

Weitere Anwendungsgebiete ergeben sich auch auf dem Textilhilfsmittelsektor als Schlichte- und Appreturmittel, ferner in der Kosmetik.

Beispiel 1

Herstellung des hier nicht beanspruchten Ausgangs-Pfpfropfpolymersats

In einer Glasflasche mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter werden 5 bis 10 Gewichtsteile einer Lösung aus

- 160 Gewichtsteilen Vinylacetat
- 40 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 25 000
- 4 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd

durch Erwärmen auf dem Wasserbad bei 80°C anpolymerisiert.

Nach Beginn der Polymerisation wird die restliche Lösung im Laufe von etwa 2 Stunden zugetropft. Zur Auspolymerisation wird die Badtemperatur nach Beendi-

gung des Zulaufs des Polymerisationsgemisches 1 bis 2 Stunden lang auf 90°C gesteigert, wobei der Rückfluß aufhört. Anschließend wird bei dieser Temperatur nicht umgesetztes Monomeres durch Anlegen eines pulsierenden Vakuums entfernt.

Man erhält 198 Gewichtsteile eines klaren, farblosen Pfpfropfpolymersats vom K-Wert (nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 [1932]) 45 (1%/ig in Äthylacetat gemessen).

Partielle Verseifung bzw. Umesterung

350 Gewichtsteile des oben erhaltenen Pfpfropfpolymersats werden gelöst in 641 Gewichtsteilen Methanol und 9 Gewichtsteilen Wasser.

In diese Lösung werden unter Rühren bei 25°C 37 Gewichtsteile einer 5gewichtssprozentigen methanolischen Natronlauge gegeben.

Das Gemisch wird bei 30°C etwa 1 Stunde bis zum Beginn der Verdickung gerührt. Danach wird der Rührer gestoppt und das gebildete Gel 4 Stunden bei 30°C gehalten.

Anschließend wird in das Gel reiner Wasserdampf eingeblasen, der Rührer wieder in Gang gesetzt und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis alles organische Lösungsmittel aus dem Reaktionskessel entfernt ist und eine wäßrige Lösung des Verseifungsproduktes von etwa 25 Gewichtsprozent entstanden ist.

Zusammensetzung des Verseifungsproduktes:

Polyvinylacetateinheiten	
im Makromolekül	25 Gewichtsprozent
Polyvinylalkoholeinheiten	
im Makromolekül	43 Gewichtsprozent
Polyäthylenglykoleinheiten	
im Makromolekül	32 Gewichtsprozent

Beispiel 2

Nach der im Beispiel 1 beschriebenen und hier nicht beanspruchten Arbeitsweise wird ein Pfpfropfpolymersat hergestellt aus

- 50 Gewichtsteilen Vinylacetat
- 49 Gewichtsteilen oxäthylierten Polypropylenoxyds
- nachstehender Kennzahlen:
- Molgewicht etwa 5 000
- O.H.-Zahl 23
- Oxäthylgehalt etwa 70%
- Molekulargewicht des eingesetzten Polypropylenoxyds: 2000
- 1 Gewichtsteil Dibenzoylperoxyd

Dieses Pfpfropfpolymersat wird gereinigt, indem man eine 10%/ige wäßrige Lösung davon auf etwa 70°C erhitzt, das sich abscheidende Produkt abtrennt, mit heißem Wasser wäscht und bei Zimmertemperatur im Vakuum trocknet.

Verseifung bzw. Umesterung

100 Gewichtsteile des obigen Produktes werden in 180 Gewichtsteilen Methanol gelöst, 2,6 Gewichtsteile Wasser und dann 12 Gewichtsteile 5%/igen methanolischen Natriumhydroxyds hinzugefügt. Bei 30°C wird das Reaktionsgemisch 5 Stunden gerührt. Dabei entsteht nach 1 Stunde eine viskose Phase, die jedoch nicht so hochviskos ist, daß die Rührung abgestellt werden muß. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur wird ein Gel erhalten, in das Wasserdampf eingeblasen wird, wobei unter Abdestillieren des Methanols und Methylacetats eine klare wäßrige Lösung entsteht. Das Produkt wird aus der wäßrigen Lösung durch Eindampfen isoliert und im Vakuum bei 40°C zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Gehalt des Produktes an Vinylalkoholgruppen im Makromolekül = 27,3 Gewichtsprozent.

Beispiel 3

Die hier nicht beanspruchte Herstellung des Ausgangspfpolymerisates geschieht wie folgt:

In einem Kessel mit Rührer und Rückflußkühler werden 300 Gewichtsteile Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht etwa 25 000 bei 90°C Wasserbadtemperatur aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze werden 50 bis 100 Gewichtsteile einer Lösung von 1700 Gewichtsteilen Vinylacetat und 16 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd gegeben. Nach kurzer Zeit setzt die Polymerisation ein, und der Rest obiger Lösung wird im Laufe von 1 Stunde unter ständigem langsamem Rühren zutropft.

5 Minuten nach dem Ende des Monomerenzulaufs werden 600 Gewichtsteile Methanol langsam in das Reaktionsgemisch eingetropft. Anschließend wird die Entlüftung des Reaktionskessels geschlossen und im Kessel mit Stickstoff ein Druck von 0,5 bis 1,5 atü erzeugt. Bei diesem Druck und einer Wasserbadtemperatur von 80 bis 90°C wird die Polymerisation 6 Stunden unter langsamem Rühren zu Ende geführt. Nach Abkühlung und Entlüftung wird die entstandene Polymerisatlösung mit 2000 Gewichtsteilen Methanol verdünnt.

Diese Lösung wird nach einer Feststoffgehaltsbestimmung mit Methanol auf genau 40 Gewichtsprozent Feststoffgehalt eingestellt.

Partielle Verseifung bzw. Umesterung

478 Gewichtsteile der obigen 40%igen Polymerisatlösung werden in einem Rührkessel mit Rückflußkühler, der auf Destillation geschaltet werden kann, unter Rühren bei 20°C versetzt mit 5,92 Gewichtsteilen einer 14,45%igen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol, nach etwa 40 Minuten setzt die »dicke Phase« ein, d. h., das entstandene Verseifungsprodukt ist in Methanol unlöslich geworden und bildet vorübergehend ein zähes Gel. Dieser Zeitpunkt ist auf $\pm \frac{1}{2}$ Minute genau bestimmbar. 23 Minuten nach Eintritt dieser »dicken Phase« wird in das nun krümelig gewordene Reaktionsprodukt eine Lösung von 1,5 Gewichtsteilen Essigsäure in 35 Gewichtsteilen Methanol eingebracht.

Nach 15 Minuten wird der Kühler auf Destillation geschaltet und in einem Vakuum von 40 Torr bei 50°C Wasserbadtemperatur unter Rühren sämtliches Lösungsmittel entfernt.

Es hinterbleiben 120 Gewichtsteile eines farblosen, feinpulvrigen modifizierten Polyvinylalkohols, dessen Makromoleküle folgende durchschnittliche Zusammensetzung besitzen:

Vinylacetateinheiten	27%
Vinylalkoholeinheiten	47%
Äthylenglykoleinheiten	26%

Beispiel 4

Die hier nicht beanspruchte Herstellung des Ausgangspfpolymerisates geschieht wie folgt:

In einem durch ein Wasserbad beheizbaren Kessel, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoffanschluß ausgerüstet ist, werden 150 Gewichtsteile Polyäthylenglykol, das an den Endhydroxylgruppen mit einem Diisocyanat umgesetzt ist und das ein Molekulargewicht von etwa 50 000 besitzt, unter einer Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Zu dieser Schmelze wird dann bei 90°C Badtemperatur und unter Rühren eine Lösung von 850 Gewichtsteilen Vinylacetat, 8 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd und 250 Gewichtsteilen Methanol langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird an-

schließend 6 Stunden bei einer Badtemperatur von 95°C und unter einer Stickstoffatmosphäre von 1,5 atü auspolymerisiert.

Anschließend wird der Ansatz mit Methanol auf einen Feststoffgehalt von 40% verdünnt.

Verseifung bzw. Umesterung

In einem Kessel, der mit einem Thermometer und einem Rührwerk versehen ist, werden 1000 Gewichtsteile der, wie oben beschrieben, hergestellten 40gewichtsprozentigen methanolischen Pfpolymerisatlösung vorgelegt und bei 20°C unter Rühren 13,4 Gewichtsteile einer 15gewichtsprozentigen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol zugegeben. Nach etwa 30 Minuten beginnt die Viskosität sich stark zu erhöhen, und der Rührer wird abgestellt. Die Reaktion wird 4 Stunden lang bei 20°C durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt wird die Verseifung abgebrochen durch Zugabe von 3,5 Gewichtsteilen Eisessig, gelöst in 110 Gewichtsteilen Methanol.

Der Ansatz wird anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet, wobei der erfindungsgemäße modifizierte Polyvinylalkohol als Pulver anfällt. Die analytische Untersuchung des Reaktionsproduktes ergibt, daß es sich wie folgt zusammensetzt:

Polyvinylacetateinheiten	27%
Polyvinylalkoholeinheiten	48%
Polyäthylenglykoleinheiten	25%

Beispiel 5

In der im Beispiel 4 beschriebenen Apparatur und nach der im Beispiel 4 beschriebenen Methode wird eine Pfpolymerisatlösung hergestellt aus

620 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 25 000
1380 Gewichtsteilen Vinylacetat
14 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd
138 Gewichtsteilen Methanol

Verseifung bzw. Umesterung

Die, wie oben beschrieben, hergestellte Pfpolymerisatlösung wird im gleichen Reaktionsgefäß mit 862 Gewichtsteilen Methanol verdünnt und bei 20°C unter Rühren mit 91 Gewichtsteilen einer 15%igen methanolischen Natriumhydroxydlösung versetzt.

Die Reaktion ist in 4 Stunden beendet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei der das entstandene Methanol-Methylacetat-Gemisch abdestilliert wird und eine wäßrige Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols zurückbleibt. Der entstandene modifizierte Polyvinylalkohol besitzt folgende Zusammensetzung:

Polyvinylalkoholeinheiten	44,0%
Polyvinylacetateinheiten	8,0%
Polyäthylenglykoleinheiten	48,0%

Beispiel 6

Pfpolymerisat

In der im Beispiel 4 beschriebenen Apparatur und nach der im Beispiel 4 beschriebenen Methode wird eine Pfpolymerisatlösung hergestellt aus

820 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 4000
1180 Gewichtsteilen Vinylacetat
12 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd

Verseifung bzw. Umesterung

In dem gleichen Reaktionsgefäß, in dem die Herstellung des Pfropfpolymerisats geschieht, wird die Pfropfpolymerisatschmelze in 3700 Gewichtsteilen Methanol gelöst und durch Zugabe von 78 Gewichtsteilen einer methanoli- 5 schen Natriumhydroxydlösung umgeestert. Die Umesterung ist in 5 Stunden beendet. Die Aufarbeitung erfolgt, wie im Beispiel 5 beschrieben. Der modifizierte Polyvinylalkohol besitzt folgende Zusammensetzung:

Polyvinylalkoholeinheiten	35,7%
Polyvinylacetateinheiten	0,9%
Polyäthylenglykoleinheiten	63,4%

Beispiel 7

Als Ausgangsprodukt dient die, wie im Beispiel 5 be- 15 schrieben, hergestellte Pfropfpolymerisatlösung.

Verseifung bzw. Umesterung

1000 Gewichtsteile der Pfropfpolymerisatlösung werden mit 1692 Gewichtsteilen Methanol verdünnt. 20

Zu dieser Lösung werden 30 Gewichtsteile einer 78%igen Schwefelsäure, die in 30 Gewichtsteilen Methanol gelöst sind, gegeben.

Die Reaktion wird bei einer Wasserbadtemperatur von 58°C unter ständigem Rühren durchgeführt und ist nach 25 etwa 15 Stunden beendet.

Anschließend wird die Schwefelsäure mit methanolischer Natriumlauge neutralisiert und in das Reaktionsgemisch Wasserdampf eingeleitet, wobei ein Methanol-Methylacetat-Gemisch abdestilliert und eine wäßrige 30 Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols zurückbleibt. Der modifizierte Polyvinylalkohol besitzt folgende Zusammensetzung:

Polyvinylalkoholeinheiten	46,3%
Polyvinylacetateinheiten	2,8%
Polyäthylenglykoleinheiten	50,9%

Beispiel 8

Herstellung des hier nicht beanspruchten Ausgangs-
Pfropfpolymerisates

In einem Kneten mit Rückflußkühler werden 174 Ge- 40 wichtsteile Polyäthylenglykol, dessen 1%ige wäßrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von 4000 cP besitzt, in 1275 Gewichtsteilen Methanol bei 70°C unter Stickstoff gelöst.

Zu dieser Lösung werden allmählich 177 Gewichtsteile Vinylacetat, welches 1,8 Gewichtsteile Dibenzoylperoxyd 45 gelöst enthält, eingetragen und das Reaktionsgemisch 30 Stunden bei Rückflußtemperatur geknetet.

Partielle Verseifung bzw. Umesterung

Unter weiterem Kneten werden bei 50°C 20 Gewichts- 50 teile einer 15gewichtsprozentigen Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol dem Ansatz zugemischt.

Nach 5stündigem Kneten bei 55°C wird das Alkali mit Essigsäure neutralisiert und in das Reaktionsgemisch Wasserdampf eingeblasen unter gleichzeitigem Abdestil- 5 lieren des Methanols und des entstandenen Methylacetats. Es wird eine 6%ige wäßrige Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols erhalten. Ein aus dieser Lösung ge- 10 gossener Film ist milchig-trübe, ähnlich wie ein Film aus dem im Ausgangsprodukt verwendeten Stammpolymeren; seine Reißfähigkeit ist jedoch um ein Vielfaches größer als die eines Filmes aus dem Stammpolymeren bei gleicher Dehnung.

Der erhaltene modifizierte Polyvinylalkohol enthält, im Makromolekül eingebaut, 20,7 Gewichtsprozent Poly- 15 vinylalkohol und 2,1 Gewichtsprozent Polyvinylacetat.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstel- 20 lung modifizierter Polyvinylalkohole aus einem Pfropfpolymerisat von einem oder mehreren Vinylestern und gegebenenfalls anderen mit Vinylestern mischpoly- 25 merisationsfähigen Verbindungen auf Polyalkylen- glykolen gemäß Patent 1 081 229, dadurch gekenn- 30 zeichnet, daß das Pfropfpolymerisat in an sich be- kannter Weise so weit verseift bzw. umgeestert wird, daß der entstandene modifizierte Polyvinylalkohol bereits kalt wasserlöslich ist, jedoch weniger als 50 Gewichtsprozent an Polyvinylalkoholeinheiten 35 enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn- 40 zeichnet, daß die genannten Pfropfpolymerisate alkali- sch teilweise verseift werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch ge- 45 kennzeichnet, daß Pfropfpolymerisate auf Poly- äthylenglykolen verseift bzw. umgeestert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch ge- 50 kennzeichnet, daß Pfropfpolymerisate auf wasser- löslichen oxäthylierten Polypropylenglykolen oder höheren Homologen des Polypropylenglykols verseift bzw. umgeestert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch ge- 55 kennzeichnet, daß Pfropfpolymerisate auf beiderseits oder einfach an den Endhydroxylgruppen verätherten oder veresterten wasserlöslichen Polyalkylenglykolen bzw. auf wasserlöslichen Polyalkylenglykolderivaten, bei denen eine oder beide Hydroxylgruppen durch 60 mono- oder polyfunktionelle Amine oder Amide sub- stituiert sind, bzw. auf wasserlöslichen Umsetzungs- produkten von Polyalkylenglykolen mit Mono- oder Polyisocyanaten verseift bzw. umgeestert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch ge- 65 kennzeichnet, daß Pfropfpolymerisate auf organisch oder anorganisch substituierten wasserlöslichen Poly- alkylenglykolen verseift bzw. umgeestert werden.